

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 09-193004

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

B24B 37/00  
C09K 3/14  
H01L 21/304

(21)Application number : 08-288633

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 30.10.1996

(72)Inventor : KATO HIROSHI  
HAYASHI KAZUHIKO  
KONO HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 07293114 Priority date : 10.11.1995 Priority country : JP

**(54) ABRASIVE POWDER**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an abrasive powder having high purity, high conservative stability, and excellent polishing characteristics, which is favorably used for polishing a semiconductor wafer represented by a silicone or an insulating film in the IC(Integrated Circuit) manufacturing process.

**SOLUTION:** An abrasive powder is formed by dispersing fumed silica, whose mean primary diameter is 5 to 30nm, in a water system solvent. The abrasive powder consists of silica-dispersed-liquid such that the light scattering index (n) in such a silica concentration as 1.5 weight % is 3 to 6; the mean secondary particle diameter of the dispersed fumed silica at a weight standard is 30 to 100nm; and preferably the pH (of the abrasive powder) is adjusted to 8 to 13.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 31.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.12.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3437900

[Date of registration] 06.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-25052

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 26.12.2002

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-193004

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 4 B 37/00			B 2 4 B 37/00	H
C 0 9 K 3/14	5 5 0		C 0 9 K 3/14	5 5 0 D
H 0 1 L 21/304	3 2 1		H 0 1 L 21/304	3 2 1 P

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平8-288633	(71)出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県徳山市御影町1番1号
(22)出願日	平成8年(1996)10月30日	(72)発明者	加藤 寛 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
(31)優先権主張番号	特願平7-293114	(72)発明者	林 和彦 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
(32)優先日	平7(1995)11月10日	(72)発明者	河野 博之 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 研磨剤

(57)【要約】

【課題】 シリコンに代表される半導体ウェハーの研磨やIC製造工程中での絶縁膜の研磨等に好適に使用される高純度で、保存安定性、研磨特性に優れた研磨剤を提供する。

【解決手段】 水系溶媒に、平均一次粒子径が5～30nmのヒュームドシリカを分散してなり、シリカ濃度1.5重量%における光散乱指数(n)が3～6であり、且つ該分散されたヒュームドシリカの重量基準の平均二次粒子径が30～100nmであり、好ましくは、pHが8～13に調整されたシリカ分散液よりなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水系溶媒に、平均一次粒子径が5～30 nmのヒュームドシリカを分散してなり、シリカ濃度1.5重量%における光散乱指数(n)が3～6であり、且つ該分散されたヒュームドシリカの重量基準の平均二次粒子径が30～100 nmであることを特徴とするシリカ分散液よりなる研磨剤。

【請求項2】 シリカ分散液中のカリウム以外の金属元素の含有量が10 ppm以下である請求項1記載の研磨剤。

【請求項3】 シリカ分散液のpHが8～13である請求項1記載の研磨剤。

【請求項4】 水系溶媒にヒュームドシリカを分散してなるシリカ分散液を高圧ホモジナイザーにより、重量基準の平均二次粒子径が30～100 nmとなるように粉砕することを特徴とするシリカ分散液からなる研磨剤の製造方法。

【請求項5】 pHが8以上のシリカ分散液を粉砕する請求項4記載の研磨剤の製造方法。

【請求項6】 シリカ分散液を500～3500 kgf/cm<sup>2</sup>の処理圧力で高圧ホモジナイザーにより粉砕する請求項4記載の研磨剤の製造方法。

【請求項7】 研磨すべき材料をシリカの水性分散液を用いて研磨する方法において、研磨剤が水系溶媒に、平均一次粒子径が5～30 nmのヒュームドシリカを分散してなり、シリカ濃度1.5重量%における光散乱指数(n)が3～6であるシリカ分散液よりなることを特徴とする研磨方法。

【請求項8】 研磨すべき材料が集積回路製造工程中の絶縁膜である請求項7記載の研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコンに代表される半導体ウェハの研磨やIC製造工程中での絶縁膜の研磨(以下、CMP研磨とも言う)等に好適に使用される新規な研磨剤に関する。詳しくは、水系溶媒にヒュームドシリカ粒子を分散させたシリカ分散液よりなり、高純度で且つ研磨性能及び保存安定性に優れた研磨剤である。

## 【0002】

【従来の技術】従来、シリカ分散液よりなる研磨剤としては、ケイ酸ソーダを原料として製造されるコロイダルシリカよりなる研磨剤が知られている。例えば、ニューセラミックス(1995)No. 2、45～46頁には、珪酸ソーダから得られたコロイダルシリカよりなるシリコンウェハ用研磨剤が示されている。このコロイダルシリカは、液相中で合成し、乾燥させずに分散液のまま使用するため、平均粒子径が小さく、且つ分散性がよく、溶液中で極めて安定である。

【0003】ところが、かかるコロイダルシリカは一般

に純度が悪いため、高純度であることが要求される半導体ウェハ用研磨剤、更には、IC製造工程中の絶縁膜用研磨剤には使い難かった。特に、上記絶縁膜用研磨剤は重金属等の陽イオンによる汚染が大きな問題となるため、高純度が要求される。

【0004】これらの要求に対して、上記文献には、コロイダルシリカの原料としてアルコキサイドのような有機珪素化合物を使用してコロイダルシリカを得る方法が提案されている。

【0005】ところが、コロイダルシリカの製造は、工業的な実施において生産性が悪く、しかも、上記有機珪素化合物を使用する方法にあつては、原料に起因する製造コストの上昇という問題を有する。

【0006】また、上記コロイダルシリカは、粒子が軟らかく、研磨後に被研磨面に強固に付着し易いため、これを洗浄により十分除去することが困難である。このことは、特に前記ケイ酸ソーダを原料として得られる不純物の多いコロイダルシリカを使用した場合、被研磨面の汚染を増長する。

【0007】上記コロイダルシリカに対して、工業的な実施において生産性が良い微細シリカとして、四塩化ケイ素を原料として酸水素炎中で燃焼させて製造されるヒュームドシリカがある。かかるヒュームドシリカは、一次粒子径がコロイダルシリカと同様に小さく、しかも高純度であるため、該コロイダルシリカを使用した研磨剤に代わる研磨剤として使用が検討されている。

【0008】例えば、特公昭57-20350号、特開平3-60420号等には、ヒュームドシリカを水系溶媒に分散させたシリカ分散液及び該シリカ分散液のシリコンウェハ用研磨剤が示されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ヒュームドシリカは乾燥状態で凝集粉末として提供されるため、特に、比表面積が大きい(一次粒子径の小さい)ものは、これを水系溶媒に安定にしかも微粒子として分散させることが極めて難しかった。

【0010】そこで、上記文献においては、シリカ粒子の分散性の良いシリカ分散液を製造するため、ヒュームドシリカの比表面積が75 m<sup>2</sup>/g以下のものを用いることが望ましいと記載されている。

【0011】このように、比表面積が75 m<sup>2</sup>/g以下のヒュームドシリカは、後述する比表面積より換算される平均一次粒子径が36 nm以上と比較的大きいため、分散性の良いシリカ分散液を製造することが比較的容易である。ところが、ヒュームドシリカは、火炎中で生成するため、その粒子が硬いという特性を有しており、得られるシリカ分散液を研磨剤として使用した場合には、被研磨面に傷が付きやすく、それによって平坦性も悪くなるため、半導体ウェハ用やIC製造工程中で絶縁膜用の研磨剤としては問題があった。特に、最近注目され

ているIC製造工程中でガラス膜を代表とする絶縁膜（配線層とも言う。）を研磨するCMP研磨においては、配線層上に形成された傷のために、その上に形成された配線が断線するなどの問題が指摘されている。更に、本発明者らの確認によれば、上記シリカ分散液は、数ヶ月放置すると上澄みが生じ易く、保存安定性が悪いという問題をも有する。

【0012】一方、比表面積が $75\text{ m}^2/\text{g}$ を越える、一次粒子径の小さいヒュームドシリカを用いてシリカ分散液を製造しようとした場合は、従来より分散に用いられているような高せん断ミキサーを用いた方法では、シリカの分散性が悪いため、分散安定性も悪く、しかも該分散液の粘度が高くなるなど、シリカ分散液としては使い難いものであった。また、適当な粘度のものが得られたとしても、かかるシリカ分散液よりなる研磨剤は、一次粒子が凝集した多様な大きさの凝集粒子が存在するため、研磨性能の再現性が悪く、しかも、研磨速度も低いという問題があった。

【0013】また、上記のヒュームドシリカを使用したシリカ分散液の安定性を改良するため、特公平5-338号には表面シラノール基密度が $1\text{ nm}^2$ 当り0.3個以上3個以下の乾式法で製造された無水ケイ酸を水系溶媒に分散させたことを特徴とする無水ケイ酸の水分散液組成物（シリカ分散液）が開示されている。

【0014】上記のシリカ分散液は、良好な安定性を有すると記載されているものの、シリカ分散液を得るためには、該条件を満足させるため、シリカを分散前に乾燥させ、シランカップリング剤で処理する等の表面処理を行わなければならない、操作が煩雑になる。また、上記表面処理されたシリカの分散液の製造方法として例示されている分散機は前記の従来技術と同様、高せん断型の分散機を使用するものであり、かかる分散機を使用して得られたシリカ分散液は、前記したように多様な大きさの凝集粒子が存在するため、研磨剤としての研磨性能について未だ改良の余地がある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、平均一次粒子径が特定の値以下のヒュームドシリカを用い、該ヒュームドシリカを水系溶媒に分散せしめたシリカ分散液の光散乱指数及び該分散液の平均二次粒子径が特定の範囲となるように調製されたシリカ分散液を研磨剤として使用することによりその目的を達成し得ることを見出し、本発明を提案するに至った。

【0016】即ち、本発明は、水系溶媒に、平均一次粒子径が $5\sim 30\text{ nm}$ のヒュームドシリカを分散してなり、シリカ濃度 $1.5\text{ 重量}\%$ における光散乱指数（ $n$ ）が $3\sim 6$ であり、且つ該分散されたヒュームドシリカの重量基準の平均二次粒子径が $30\sim 100\text{ nm}$ であることを特徴とするシリカ分散液よりなる研磨剤である。

【0017】また、本発明は、水系溶媒にヒュームドシリカを分散してなるシリカ分散液を高圧ホモジナイザーにより、重量基準の平均二次粒子径が $30\sim 100\text{ nm}$ となるように粉砕することを特徴とする研磨剤の製造方法である。

【0018】尚、本明細書において、ヒュームドシリカの平均一次粒子径は、その比表面積より下記の式（1）によって算出した値である。

$$\text{【0019】 } d = 6 / (S \times D) \quad (1)$$

（尚、 $d$ は平均一次粒子径、 $S$ は比表面積、 $D$ はヒュームドシリカの密度（ $2.2\text{ g/cm}^3$ ）を示す。）

また、光散乱指数（ $n$ ）の値は、市販の分光光度計を用いて、シリカ分散液のスペクトルを測定することにより求めたものである。具体的に説明すると、まず、光路長 $10\text{ mm}$ のセルを用い、参照セルと試料セルにそれぞれイオン交換水を満たし、 $460\sim 700\text{ nm}$ の波長範囲にわたってゼロ点校正を行う。次に、シリカ分散液のシリカ濃度が $1.5\text{ 重量}\%$ になるようにシリカ分散液をイオン交換水で希釈し、試料セルに該濃度調製されたシリカ分散液を入れて波長（ $\lambda$ ） $460\sim 700\text{ nm}$ の範囲の吸光度（ $\tau$ ）を測定する。 $\log(\lambda)$ と $\log(\tau)$ をプロットし、下記式

$$\tau = \alpha \lambda^{-n} \quad (2)$$

を用いて直線の傾き（ $-n$ ）を最小二乗法で求めることができる。そして、この時の $n$ が光散乱指数である。上記 $\tau$ の測定点の数は多くとる方が $n$ の精度が向上するために好ましく、本発明においては $241$ 点測定した。

【0020】吸光度を正確に測定するためには、測定機器の感度等を勘案すると、吸光度の範囲としては $0.01\sim 3$ の範囲が適当であるため、吸光度を測定するときのセルの光路長を $10\text{ mm}$ とし、研磨剤のシリカ分散液のシリカ濃度を $1.5\text{ 重量}\%$ とすることにより、吸光度の範囲をほぼ $0.01\sim 3$ の範囲で測定できるようにした。また、吸光度を測定する波長範囲としては、 $\log(\lambda)$ と $\log(\tau)$ をプロットしたときに直線性が成り立ち且つ感度の高い $460\sim 700\text{ nm}$ の範囲を選択した。

【0021】更に、上記平均二次粒子径は、遠心沈降方式の粒度分布計を使用して測定した値である。即ち、上記粒度分布計による測定値より重量基準の平均を求めた値である。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明において、シリカ分散液を構成するシリカとしては、ヒュームドシリカが用いられる。ヒュームドシリカは、四塩化ケイ素を酸水素炎中で燃焼させて製造する公知の方法によって得ることができる。ヒュームドシリカは製造条件を変えることにより、比表面積がおおよそ $50\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが得られている。前記の式（1）を用いて計算すると、比表面積が $50\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のシリカの平均一

次粒子径は、およそ5~5 nmの範囲である。

【0023】本発明の研磨剤においては、上記ヒュームドシリカの内、平均一次粒子径が5~30 nm、好ましくは5~27 nm、さらに好ましくは5~23 nmのものを使用することが、得られる研磨剤に良好な保存安定性を与え、且つ被研磨面への傷の発生を防止するために必要である。

【0024】即ち、平均一次粒子径が30 nmよりも大きいヒュームドシリカを用いた場合、シリカ分散液は、分散性は良好であるが、数か月間放置していると上澄みが透明になり、容器の底に沈殿物が堆積してくる現象が見られ、保存安定性が悪い。また、このような平均一次粒子径が大きなヒュームドシリカを用いた研磨剤は、ヒュームドシリカの有する高い硬度に起因して被研磨面に傷が付き易いという問題を有する。

【0025】一方、5 nmより小さい平均一次粒子径を有するものは製造上困難である。

【0026】前記したように、従来より、ヒュームドシリカを水系溶媒に分散した研磨剤が知られているが、具体的に示されている研磨剤は、その分散性を考慮して、比表面積が75 m<sup>2</sup>以下（平均一次粒子径36 nm以上）のヒュームドシリカを使用したものである。従って、かかるヒュームドシリカを使用した研磨剤は、保存安定性が悪く、しかも、被研磨面に傷が付き易いものである。

【0027】本発明の研磨剤において、上記平均一次粒子径と共に重要な構成は、上記ヒュームドシリカを分散したシリカ分散液の、シリカ濃度1.5重量%における光散乱指数（以下、単に「n」ともいう）が3~6、好ましくは3~5、さらに好ましくは3.1~5であることにある。

【0028】即ち、上記nの値が3より小さい上記シリカ分散液を研磨剤として使用した場合、粗大な凝集粒子の存在割合が多くなり、被研磨面に傷が付き易いという現象が生じると共に、研磨速度も低下する。また、nの値が6を超えるものは製造上困難である。

【0029】従って、前記平均一次粒子径を満足すると共に、nの値が3以上のシリカ分散液よりなる研磨剤は保存安定性に優れるばかりでなく、従来の方法によって同一の比表面積を有するヒュームドシリカを分散させた場合に得られるnが3未満のシリカ分散液よりなる研磨剤と比較して研磨性能が著しく向上する。

【0030】因みに、従来のシリカ分散液の製造方法において代表的なホモジナイザー等の分散機を用いてヒュームドシリカを水系溶媒に分散しようとした場合、nが3以上のものを得ることが困難であり、特に、分散せしめるヒュームドシリカの一次粒子径が小さいものほど、かかるnの値が小さくなる傾向がある。

【0031】本発明の研磨剤においては、上記光散乱指数（n）が3以上であると共に、シリカ分散液中に分散

したヒュームドシリカの平均二次粒子径が30~100 nm、特に30~90 nmであることが、被研磨面での傷の発生を抑えと共に、良好な保存安定性を得るために必要である。

【0032】尚、ヒュームドシリカを分散させる手段として、Journal of Ceramic Society of Japan 101(6)の707~712頁には、超音波により処理したシリカ分散液が示されている。しかし、上記文献に示されている超音波処理により得られたシリカ分散液は、実験室レベルで製造されるため、均一な分散性を示し、前記nの値は本発明と同様、良好な値を示すものの、ヒュームドシリカ粒子の二次凝集粒子の破砕が不十分であり、上記100 nm以下の平均二次粒子径を達成することができない。因みに、上記文献のFig. 4に示されている粒度分布曲線より求められる平均二次粒子径は、160 nm程度であり、これを本発明と同様の測定条件で測定した場合、130 nm程度となる。そして、かかる100 nmを超える平均二次粒子径を持つシリカ分散液は、被研磨面への傷の発生が大きく、保存安定性においても改良の余地がある。

【0033】また、超音波処理においては、超音波の発振素子である金属の溶出が従来より指摘されており、これにより得られるシリカ分散液は純度においても改良の余地がある。

【0034】また、上記シリカ分散液において、単分散度が1.2~2であるものは、研磨剤としての研磨特性がさらに優れており好適である。

【0035】ここで、上記単分散度は、遠心沈降方式の粒度分布計を使用して測定される測定値より作成される粒度分布曲線において、粒子径が小さい方から粒子の重量を積算し、全体の25重量%となる粒子径をD<sub>25</sub>、同じく全体の75重量%となる粒子径をD<sub>75</sub>としたとき、該D<sub>75</sub>をD<sub>25</sub>で割った値（D<sub>75</sub>/D<sub>25</sub>）である。

【0036】上記特定の平均二次粒子径及び単分散度にかかる範囲に調整することによる効果の発現は、ヒュームドシリカがより微分散しており、且つより粗粒の少ないことによって、研磨後の試料表面に傷が付き難く平坦性に優れた研磨特性を示すことによるものと推定される。

【0037】本発明において、研磨剤を構成する水系溶媒としては水又は水を含有する混合溶媒が特に制限なく使用される。上記混合溶媒に使用する他の溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エーテル類、ケトン類などの極性溶媒が挙げられ、一種又は二種以上混合して用いることができる。

【0038】上記極性溶媒は、全溶媒の10重量%以下、好ましくは、3重量%以下、更に好ましくは1重量%以下で使用するのが一般的である。

【0039】また、上記水系溶媒には、必要に応じて、

公知の界面活性剤などの分散助剤を10%以下、好ましくは3%以下、更に好ましくは1%以下の濃度で添加しても良い。

【0040】本発明の研磨剤のpHは特に限定されず、目的とする研磨用途に応じて適宜決定すればよい。但し、酸性域から弱アルカリの範囲のシリカ分散液は、シリカ分散液の粘度が高くなるという問題がある。そのような場合には、上述の分散助剤として界面活性剤の他に塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム、炭酸カリウム、酢酸カリウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、硫酸マグネシウムといった各種の塩を添加することによって、シリカ分散液の粘度を下げ、使い易くすることができる。上記塩は、シリカ分散液に対して10ppm~1重量%が適当である。

【0041】また、上記水系溶媒には、シリカ分散液の粘度を下げ、且つ、研磨速度を制御するためにアルカリを添加してもよい。上記のアルカリとしては、KOH等の水酸化アルカリを始めとし、アンモニア、アミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドなど、通常、研磨剤の組成として知られているアルカリが特に制限なく使用される。シリコンウェハー用の研磨剤には、上記アルカリとして、モノエタノールアミン、イソプロピルアミン、エチレンジアミン、プロパンジアミン、ジエタノールアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエタノールアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、N-メチルピペラジン、ビスアミノプロピルピペラジン、2-アミノメチルピペリジン、2-ピペリジンエタノール、トリエチレントラミン、アミノエチルエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシドなどのアミンが好適に使用できる。また、IC製造工程中で絶縁膜を研磨するための研磨剤には、上記アルカリとして、KOHやアンモニアが好適に用いられる。

【0042】該アルカリの添加量は、目的のpHになるだけ添加すればよい。一般に、目的のpHとするにはヒュームドシリカの比表面積が大きいほどアルカリの添加量を多く必要とする。具体的には、シリコンウェハーやIC製造工程中で絶縁膜を研磨するためには、研磨剤のpHを8~13、特に8~12の範囲になるように添加すればよい。

【0043】本発明において、シリカ分散液のシリカ濃度は、使用目的に応じて適宜決定すればよい。一般には、0.1~40重量%、特に1~30重量%の範囲が好適である。すなわち、40重量%を越えると、シリカ分散液の流動性が極端に悪くなるため製造が困難になる傾向がある。また、0.1重量%未満では研磨効率が低下する傾向にある。

【0044】従って、上記範囲内で目的の濃度となるようにシリカ濃度を調節すればよい。例えば、シリコンウ

ェハーなどの超精密な仕上げ研磨などでは、0.5~5重量%程度の低いシリカ濃度の分散液が用いられる。また、研磨剤を輸送する場合、輸送コストを軽減するために、20重量%以上の高濃度にシリカ濃度を調節する場合もある。この場合、使用時に水系溶媒で希望の濃度に希釈して使用される。勿論、研磨対象によっては、その様な高いシリカ濃度で使用してもよい。

【0045】本発明の研磨剤は、シリコンウェハーやIC製造工程中で絶縁膜を研磨する場合、特に、重金属等の金属元素による汚染が問題となるIC製造工程中で絶縁膜を研磨する場合は特に、pH調整用のカリウムを除く金属元素の含有量が10ppm以下、好ましくは5ppm以下となるようにシリカ分散液を調製することが望ましい。

【0046】本発明において、上記の諸物性を有するシリカ分散液を製造する方法は特に限定されないが、下記の方法が推奨される。

【0047】即ち、水系溶媒にヒュームドシリカを分散してなるシリカ分散液を高圧ホモジナイザーにより、重量基準の平均二次粒子径が30~100nmとなるように粉砕することによってシリカ分散液を製造することができる。

【0048】尚、ここで言う粉砕とは、砕くと言う意味だけではなく、ヒュームドシリカの凝集体をほぐす意味での解砕や、粉砕や解砕したシリカ粒子を引き続き水系溶媒中に分散させる意味を含んでいる。

【0049】本発明において、高圧ホモジナイザーによる粉砕処理は、シリカ分散液をオリフィスを高圧で連続的に通過させてヒュームドシリカを粉砕する方法である。また、上記粉砕において、粉砕の程度は、平均二次粒子径が30~100nm、特に、30~90nmとなるように粉砕することが望ましい。

【0050】かかる条件を満足する装置としては、シリカ分散液を500~3500kgf/cm<sup>2</sup>の処理圧力、好ましくは、800~3500kgf/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは1200~3500kgf/cm<sup>2</sup>の処理圧力で高圧粉砕し得るものが好適である。これにより粉砕効率の高い処理が可能である。

【0051】上記高圧粉砕により処理することにより良好な粉砕が実施できるが、更に粉砕を好適に実施するには、該高圧でオリフィスを通過させる手段に加えて、該オリフィス通過後のシリカ分散液を対向衝突させる手段を実施することが好ましい。かかる装置として、一般に、対向衝突ジェット粉砕機と呼ばれている市販の装置が好適に使用できる。

【0052】従来、上記対向衝突ジェット粉砕機は、塗料、顔料、インキ、医薬品、感光材料、磁気記録媒体等の乳化の用途に使用されるものであり、本発明の方法のように、ヒュームドシリカの分散に使用された例はない。

【0053】上記対向衝突ジェット粉砕機によれば、基本的には、シリカ分散液を加圧することによって出口側に導き、該シリカ分散液を2つの流路に分岐し、さらに流路をオリフィスにより狭めることによって流速を加速し、対向衝突させることによって該シリカ分散液中のヒュームドシリカ凝集体を粉砕することができる。

【0054】このような対向衝突ジェット粉砕機を使用した粉砕条件は、その機種によって各種の装置定数や効率が異なり、あるいは用いるシリカ分散液の種類によって粉砕の効率が異なるため、一概にその処理条件を定めることはできない。

【0055】一般には、粉砕効率は処理圧力に依存するため、処理圧力が高いほど粉砕効率も高くなる。

【0056】また、対向衝突する際のシリカ分散液の衝突速度は、前記処理圧力下で、相対速度として50m/秒以上、更に、100m/秒以上、場合によっては150m/秒以上を達成することができる。

【0057】なお、対向衝突ジェット粉砕機でシリカ分散液を対向衝突させる処理回数は1～数十回の範囲から選ぶことができる。

【0058】上記のようにシリカ分散液を加速したり衝突させたりする部分を構成する材料としては、材料の摩耗を抑えるためにダイヤモンドが好適に採用される。このような装置の代表例を具体的に例示すると、ナノマイザー（株）製の商品名；ナノマイザー、マイクロフルイディスク製の商品名；マイクロフルイダイザー、及びスギノマシン製のアルティマイザーなどを挙げることができる。上記で例示した装置はいずれも連続流通式であるため、出口側で取り出されたシリカ分散液は一樣に粉砕、解砕または分散等の処理を受けたことになり、処理の均一性が高い点で、超音波分散やホモジナイザー等のバッチ式とは異なり優れている。

【0059】また、粉砕、解砕または分散処理が高効率で行われること、不純物の混入が極めて少ないこと、大量処理にも適応可能なことなど、工業的に利用するのに適している。

【0060】本発明において、シリカ分散液の濃度は、40重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下が好ましい。40重量%を超えると、スラリーの流動性が極端に悪くなるため粉砕処理が困難になる傾向がある。なお、粉砕後の平均粒子径が小さくなればなるほど、あるいはシリカ分散液の濃度が高くなればなるほどシリカ分散液の流動性が低下するため処理が困難になる。そのような場合には、まずシリカ濃度の低い原料スラリーを本発明の方法で処理し粘度を下げた後に、徐々にシリカを添加してスラリー濃度を上げて再び本発明の方法を適用するという方法が採用できる。

【0061】本発明においては、上記方法において、さらに、シリカ分散液を対向衝突させる際のシリカ分散液

のpHを8～13、さらに好ましくはpHを9～12とすることによってさらに保存安定性の優れたシリカ分散液が得られることが出来るため好ましい。

【0062】即ち、従来の分散方法ではシリカ分散液のpHを8以上に分散させても、必ずしも長期的に安定なシリカ分散液は得られなかった。それに対して、本発明の方法を採用した場合には、シリカ分散液のpHを8以上としたシリカ分散液は、長時間放置しても、あるいはさらにアルカリを添加しても再凝集する現象は見られなかった。

【0063】上記アルカリの種類としては前述したものが何等制限なく使用できる。また、該アルカリの添加量は用いるシリカの種類によって異なるため一概には特定できない。通常はpHメーターでpHを確認しながら、目的のpHとなるように少量ずつアルカリを添加すれば良い。

【0064】なお、前述したように、酸性域から弱アルカリ性の範囲のシリカ分散液に関しては、該分散液の粘度が高くなる場合があるが、そのような場合には、原料であるシリカ分散液の粘度も当然高く、分散処理に手間取る場合がある。そのような場合には、対向衝突の前に、分散助剤として前記したような各種の塩を添加することによって、シリカ分散液の粘度を下げて対向衝突を行うことにより分散処理を容易にすることができる。

【0065】

【発明の効果】以上の説明より理解されるように、本発明の研磨剤は、平均一次粒子径が30nm以下のヒュームドシリカをシリカ濃度1.5重量%における光散乱指数(n)が3～6に、また、重量基準の平均二次粒子径が30～100nmとなるように調製したシリカ分散液よりなるため、保存安定性が高く、しかも研磨速度が速く、被研磨面に傷が付き難い等の研磨特性にも優れた研磨剤であり、シリコンウエハー用研磨剤、IC製造工程における絶縁膜の研磨剤等の用途に好適に使用することができる。

【0066】

【実施例】以下、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

【0067】以下の方法によって、原料のシリカ及びシリカ分散液よりなる研磨剤を分析、評価した。

【0068】1. 比表面積

BET式の比表面積計（島津製作所製、フローソーブII）を用いて測定した。

【0069】2. 平均一次粒子径

平均一次粒子径は、比表面積より前記式（1）を用いて算出した。

【0070】3. 平均二次粒子径

平均二次粒子径は、ディスク式高速遠心沈降法の粒度分布計（日機装製、BI-DCP）を用いて測定した。



## 【0071】4. 保存安定性

研磨剤を静置してその一部がゲル化して流動性がなくなるまでの日数を調べた。

## 【0072】5. pHの測定

pHメーター（堀場製作所製、F-22）を用いて、25℃で測定した。

## 【0073】6. 粘度の測定

B型粘度計（トキメック製、BL型）を用いて、25℃で測定した。なお、15mPa・s以下のサンプルは低粘度測定用アダプターを取り付けて測定した。

【0074】7. 光散乱指数（ $n$ ）の測定

分光光度計（日本分光製、Ubest-35型）を用いて測定した。まず、光路長10mmのセルを用い、参照セルと試料セルにそれぞれイオン交換水を満たし、全波長範囲にわたってゼロ点校正を行った。次に、シリカ分散液の濃度が1.5重量%になるように研磨剤をイオン交換水で希釈し、試料セルに該希釈液を入れて波長（ $\lambda$ ）460～700nmの範囲の吸光度（ $\tau$ ）を1nm毎に241個測定した。 $\log(\lambda)$ と $\log(\tau)$ をプロットし、前述した式（2）を用いて直線の傾き（ $-n$ ）を最小二乗法で求めた。この時の $n$ を光散乱指数とした。

## 【0075】8. 研磨速度

絶縁膜用の研磨用試料には、厚さ約1 $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>熱酸化膜付きの4インチのシリコンウェハーを用いた。研磨装置にはエンギス社製、EJ-380IN-Sを用い、荷重500g/cm<sup>2</sup>、定盤の回転速度40rpm、研磨剤の供給速度80ml/minの条件で研磨試験を行った。研磨パッドにはロデル製のIC1000/Suba400を用いた。研磨速度は、エリプソメーターを用いて研磨前後のSiO<sub>2</sub>膜の厚み変化を測定することによって求めた。

【0076】また、シリコンウェハー用の研磨用試料には、市販の4インチのシリコンウェハーを用いた。研磨装置にはエンギス社製、EJ-380IN-Sを用い、荷重400g/cm<sup>2</sup>、定盤の回転速度40rpm、研磨剤の供給速度80ml/minの条件で研磨試験を行った。研磨パッドにはロデル製のSuba400を用いた。研磨速度は、研磨前後のシリコンウェハーの重量減少から計算により求めた。なお、シリコンウェハーの研磨試験では、試作研磨剤を1/10に希釈して、シリカ濃度1重量%にして用いた。

## 【0077】9. 研磨後の平坦性の評価

研磨後の試料の平坦性は、原子間力顕微鏡（東陽テクニカ製、ナノスコープIII）を用いて任意の1×1 $\mu$ m角の面積における表面粗さ（Ra）を計測した。

【0078】10. カリウム以外の金属元素の含有量  
フッ硝酸処理した研磨剤をIPC-MSを用いて無機元素の定性、定量を以下のようにして行った。対象の無機元素は、Na、Al、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、

Cu、Znである。

【0079】尚、上記以外で、原子番号がNaよりも大きな元素については、検出感度以下であることを確認した。また、上記元素の検出下限は、Crが0.5ppm以下、Niが0.4ppm以下、その他がそれぞれ0.1ppm以下であった。従って、上記9元素の総検出限界は1.6ppmである。

## 【0080】実施例1

5リットルのポリ容器にイオン交換水2472gと1Nの水酸化カリウム水溶液168gを計り取り、混合した。次に、ヒュームドシリカ（トクヤマ製；レオロシルQS-10、比表面積；138m<sup>2</sup>/g、比表面積換算の平均一次粒子径；20nm）360gを上記アルカリ水溶液に投入し、棒でかき混ぜることによって予備混合を行った。上記の方法で得られたシリカ分散液のpHは、10.6であり、これを対向衝突ジェット粉砕機（ナノマイザー製；ナノマイザー、LA-31）を用いて処理圧力800kgf/cm<sup>2</sup>で3回対向衝突処理してシリカ分散液を製造した。

【0081】得られたシリカ分散液の各測定項目を測定して表1に示した。また、該シリカ分散液のシリカ濃度は12重量%で、乳白色の均質なシリカ分散液であった。

【0082】上記シリカ分散液を絶縁膜用研磨剤として用い、研磨特性、保存安定性等を測定し、その結果を表1に併せて示した。

【0083】以上の結果より、本発明の絶縁膜用研磨剤はヒュームドシリカが微分散したシリカ分散液よりなり、それによって極めて安定が高く、しかも研磨性能にも優れていることがわかった。また、原料が高純度であるため、研磨剤の金属元素量、特に重金属元素が極めて少なく、絶縁膜の汚染も極めて少なかった。

## 【0084】実施例2～3

実施例1のシリカ分散液の製造において、対向衝突の処理圧力を実施例2では500kgf/cm<sup>2</sup>、実施例3では、1100kgf/cm<sup>2</sup>とした以外は実施例1と同様にしてシリカ分散液を調製し、各測定項目を測定して表1に示した。また、該シリカ分散液を絶縁膜用研磨剤として使用して研磨特性、保存安定性等を測定した。結果を表1に示した。また、原料が高純度であるため、研磨剤の金属元素量、特に重金属元素が極めて少なく、絶縁膜の汚染も極めて少なかった。

## 【0085】実施例4～7

実施例1のシリカ分散液の製造において、比表面積の異なる各種ヒュームドシリカを用いて実施例1と同様にシリカ分散液を調製し、各測定項目を測定して表1に示した。また、該シリカ分散液を絶縁膜用研磨剤として使用して研磨特性、保存安定性等を測定した。結果を表1に示した。また、原料が高純度であるため、研磨剤の金属元素量、特に重金属元素が極めて少なく、絶縁膜の汚染



も極めて少なかった。  
【0086】

【表1】

表1

実施例	比表面積 ( $m^2/g$ )	平均一次 粒子径 (nm)	n	粘度 ( $mPa \cdot s$ )	pH	平均二次 粒子径 (nm)	単分散度	研磨速度 ( $nm/分$ )	表面粗さ (nm)	保存安定性	金属元素 濃度 (ppm)
1	138	20	3.15	3.1	10.5	67	1.75	155	0.10	6ヶ月以上	0.3
2	138	20	3.06	3.3	10.3	93	1.81	149	0.23	6ヶ月以上	0.3
3	138	20	3.29	2.8	10.3	62	1.52	166	0.09	6ヶ月以上	0.3
4	205	13	3.25	3.0	10.5	71	1.60	142	0.12	6ヶ月以上	1.4
5	300	9	3.32	3.2	10.1	56	1.56	113	0.09	6ヶ月以上	1.4
6	380	7	3.39	3.2	10.4	52	1.49	106	0.08	6ヶ月以上	1.5
7	105	26	3.02	2.6	10.3	113	1.91	170	0.25	6ヶ月以上	0.3

【0087】以上の実施例より、nが3以上であるシリカ分散液よりなる研磨剤は、保存安定性並びに研磨速度が優れていることがわかる。さらに、平均二次粒子径が30～100nmであり、且つ単分散度が1.2～2であるシリカ分散液よりなる研磨剤は、研磨後の試料の平坦性に優れていることがわかる。

#### 【0088】比較例1

実施例1に記載のシリカ分散液の製造方法において、粉碎機としてホモジナイザー（イカ製ウルトラタックス、T-25）を用いた以外は実施例1と同様にシリカ分散液を調製し、各測定項目を測定した。結果を表2に示した。また、該シリカ分散液を絶縁膜用研磨剤として使用して研磨特性、保存安定性等を測定した。結果を表2に示した。

【0089】尚、処理した分散液の量は実施例1の1/3の量で、処理時間は30分とした。

【0090】この方法で得られたシリカ分散液よりなる研磨剤のnは2.77であり、実施例1と比較するとシリカの分散状態が良くなかった。そのため、保存安定性も実施例1に比べると悪く、また研磨速度も低かった。また、研磨後の試料の表面粗さは0.33nmと実施例1に比べると低下した。

【0091】以上の結果からわかるように、本発明の方法は、従来法に比べて、ヒュームドシリカを超微分散させることが可能であり、これにより得られた本発明の研磨剤は、保存安定性並びに各種研磨特性に優れていることが理解される。

#### 【0092】比較例2～6

比較例1に記載の方法により、表2に示すような平均一次粒子径（比表面積）の異なる各種ヒュームドシリカをそれぞれ用いてシリカ分散液を製造した。得られたシリカ分散液について各測定項目を測定した結果を表2に示した。また、該シリカ分散液を絶縁膜用研磨剤として使用して研磨特性、保存安定性等を測定した。結果を表2に併せて示した。

【0093】結果より理解されるように、比表面積が小さくなるにしたがってnは3に近づいてくるが3を越えることはできなかった。なお、比較例3と4は、ヒュームドシリカの比表面積が大きいため、従来法では安定なシリカ分散液を調製することができなかった。そのため一部の試験は省略した。

#### 【0094】

【表2】

表2

比較例	比表面積 ( $m^2/g$ )	平均一次 粒子径 (nm)	n	粘度 ( $mPa \cdot s$ )	pH	平均二次 粒子径 (nm)	単分散度	研磨速度 ( $nm/分$ )	表面粗さ (nm)	保存安定性	金属元素 濃度 (ppm)
1	138	20	2.77	12.6	10.5	178	2.48	89	0.33	4ヶ月	1.4
2	205	13	2.71	18.6	10.5	192	2.60	122	0.27	3ヶ月	1.1
3	300	9	2.05	42.7	10.2	202	2.98	*	*	1ヶ月	1.5
4	380	7	1.73	*	10.4	216	3.30	*	*	1ヶ月	1.7
5	105	26	2.90	4.6	10.2	129	1.99	147	0.37	5ヶ月	2.3
6	80	34	2.61	3.2	10.4	141	2.08	126	0.44	2ヶ月	2.8

#### 【0095】実施例8

5リットルのポリ容器にイオン交換水2550gとピペラジン150gを計り取り、混合した。次に、ヒュームドシリカ（トクヤマ製；レオロシルQ S-10、比表面積；138 $m^2/g$ 、比表面積換算の平均一次粒子

径；20nm）300gを上記アルカリ水溶液に投入し、棒でかき混ぜることによって予備混合を行った。上記の方法で得られたシリカ分散液のpHは、11.2であり、該シリカ分散液を対向衝突ジェット粉碎機（ナノマイザー製；ナノマイザー、LA-31）を用いて処理

圧力800kgf/cm<sup>2</sup>で3回対向衝突処理し、シリカ分散液を得た。

【0096】得られたシリカ分散液の各測定項目を測定して表3に示した。また、このときのシリカ濃度は10重量%で、乳白色の均質なシリカ分散液であった。

【0097】該シリカ分散液をシリコンウェハ用研磨剤として用い、各種の物性及び研磨特性を測定した。なお、研磨試験には、上記シリカ分散液を純水で希釈し、シリカ濃度を1重量%にしたものをを用いた。結果を表3に示す。

【0098】以上の結果より、本発明のシリコンウェハ用研磨剤はヒュームドシリカが微分散したシリカ分散液よりなり、それによって極めて安定が高く、しかも研磨性能にも優れていることがわかった。また、原料が高純度であるため、研磨剤の金属元素量、特に重金属元素が極めて少なく、シリコンウェハの汚染も極めて少なかった。

【0099】実施例9～10

実施例8のシリカ分散液の製造において、比表面積の異なる各種ヒュームドシリカを用いて実施例8と同様にシリカ分散液を調製し、各測定項目を測定して表1に示した。また、該シリカ分散液をシリコンウェハ用研磨剤として使用して研磨特性、保存安定性等を測定した。結果を表3に示した。また、原料が高純度であるため、研磨剤の金属元素量、特に重金属元素が極めて少なく、シリコンウェハの汚染も極めて少なかった。

【0100】以上の実施例より、nが3以上であるシリ

表3

	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均一次 粒径 (nm)	n	粘度 (mPa ・s)	pH	平均二次 粒径 (nm)	単分散度	研磨速度 (nm/分)	表面粗さ (nm)	保存安定性	金属元素 濃度 (ppm)
実施例 8	138	20	3.17	3.1	11.2	80	1.71	455	0.13	6ヶ月以上	未検出
実施例 9	205	13	3.33	3.3	11.2	68	1.66	441	0.10	6ヶ月以上	未検出
実施例 10	380	7	3.60	3.2	11.1	62	1.53	420	0.09	6ヶ月以上	未検出
比較例 7	138	20	2.80	11.8	11.3	151	2.21	386	0.41	2ヶ月	1.5
比較例 8	205	13	2.75	17.2	11.2	186	2.56	373	0.32	1ヶ月	1.2
比較例 9	380	7	1.51	*	11.3	206	2.88	290	0.33	1ヶ月	1.7

【0105】比較例10

ケイ酸ソーダを原料にしたコロイダルシリカ（日産化学工業社製スノーテックス20L）を用いて、イオン交換により不純物イオンを極力除去したシリカ分散液を得た。該シリカ分散液を純粋で希釈することにより、シリカ濃度12重量%年、さらに水酸化カリウムを少しずつ添加してpH10.3のシリカ分散液を得た。

【0106】得られたシリカ分散液の物性は、平均一次粒子径：46nm、n値：3.92、粘度：2.2mPa・s、pH：10.3、平均二次粒径：57nm、単分散度：1.33であり、絶縁膜用研磨剤として用いたときの研磨特性、保存安定性は、本発明の研磨剤とほぼ同等であった。

カ分散液よりなる研磨剤は、保存安定性並びに研磨速度が優れていることがわかる。さらに、平均粒子径が30～100nmであり、且つ単分散度が1.2～2であるシリカ分散液よりなる研磨剤は、研磨後の試料の平坦性に優れていることがわかる。

【0101】比較例7～9

実施例8～10に記載のシリカ分散液の製造方法において、粉碎機としてホモジナイザー（イカ製ウルトラタックス、T-25）を用いた以外は実施例8～10と同様にシリカ分散液を調製し、各測定項目を測定した。結果を表3に示した。また、該シリカ分散液を絶縁膜用研磨剤として使用して研磨特性、保存安定性等を測定した。結果を表3に示した。

【0102】尚、処理した分散液の量は実施例8の1/3の量で、処理時間は30分とした。この方法ではnは3未満であった。つまり、実施例8～10と比較するとシリカの分散状態が良くなかった。そのため、保存安定性も実施例に比べると悪く、また研磨速度も低かった。また、研磨後の試料の表面粗さも実施例に比べると低下した。

【0103】以上の結果からわかるように、本発明の方法により得られたシリカ分散液は、上記比較例に比べて、ヒュームドシリカを超微分散させることができ、これによって得られる研磨剤は、保存安定性並びに研磨特性に優れたものであることが理解される。

【0104】

【表3】

【0107】しかし、純度は金属元素を750ppm含有し、ヒュームドシリカを使用する本実施例に比べてかなり劣ることがわかった。

【0108】また、研磨後の試料を洗浄後、試料表面の酸化膜をフッ酸で溶解させ、該溶液を前述したICP-MSの分析に供した。その結果、前述の9つの金属元素の総計は、試料ウェハの表面積当たり換算すると、 $7.2 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ であった。

【0109】これに対して、実施例3で試験した試料についても同様に汚染金属の分析を行ったところ、 $3.8 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であり、これより、本発明の高純度の研磨剤を使用することにより、被研磨面への金属汚染を小さくできることが理解される。

## 【0110】比較例11、12

シリカ分散液の製造に超音波破碎器（大缶製作所製SONICATOR M15型）を用い、150Wで10分間処理した以外は実施例4及び6と同様にしてシリカ分散液を製造した。但し、1回当たりの処理量は約50mlとし、数十回処理を行って必要量のシリカ分散液を得た。

【0111】得られたシリカ分散液の各測定項目と絶縁膜用研磨剤として用いたときの性能を表4に示した。

【0112】何れの結果もnは3以上の数値を示したものの、平均二次粒子径は100nmよりも大きなものしかできなかった。そのため、研磨速度、表面粗さ及び保存安定性等の研磨剤としての性能には劣ることがわかった。

【0113】また、金属元素濃度も実施例に比べると若干高めであったが、これは超音波照射装置の材質がステ

ンレス製であり、その浸食によるものであると予想される。

## 【0114】

## 【表4】

表4

	比較例11	比較例12
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	205	380
平均一次粒子径 (nm)	13	7
n	3.07	3.28
粘度 (mPa·s)	3.2	4.3
pH	10.5	10.4
平均粒径 (nm)	128	112
単分散度	1.84	1.96
研磨速度 (nm/min)	132	98
表面粗さ (nm)	0.22	0.18
保存安定性	5ヶ月	3ヶ月
金属元素 (ppm)	7.9	5.3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**